

## 日本国特許庁

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

JP01/1712

06.03.01

RECD 20 APR 2001
WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて  
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
with this Office.

出願年月日  
Date of Application:

2000年 3月13日

JKU

出願番号  
Application Number:

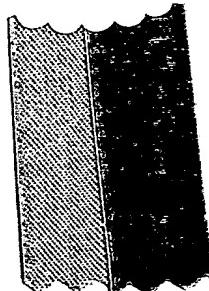
特願2000-068049

09/926486

出願人  
Applicant(s):

三井金属鉱業株式会社

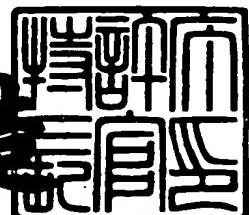
**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



2001年 4月 6日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3026580

【書類名】 特許願  
【整理番号】 00039  
【提出日】 平成12年 3月13日  
【あて先】 特許庁長官 近藤 隆彦 殿  
【国際特許分類】 H01L 21/285  
【発明の名称】 複合材料の製造方法及び該方法により製造されるスパッタリングターゲット  
【請求項の数】 6  
【発明者】  
【住所又は居所】 埼玉県上尾市原市1333-2 三井金属鉱業株式会社  
総合研究所内  
【氏名】 久保田 高史  
【発明者】  
【住所又は居所】 埼玉県上尾市原市1333-2 三井金属鉱業株式会社  
総合研究所内  
【氏名】 渡辺 弘  
【特許出願人】  
【識別番号】 000006183  
【氏名又は名称】 三井金属鉱業株式会社  
【代表者】 宮村 真平  
【代理人】  
【識別番号】 100086726  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 森 浩之  
【手数料の表示】  
【予納台帳番号】 016517  
【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
【物件名】 明細書 1

特2000-068049

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9905328

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 複合材料の製造方法及び該方法により製造されるスパッタリングターゲット

【特許請求の範囲】

【請求項1】 炭化水素系ガス、窒素ガス及び酸素ガスから選択されるガスを雰囲気ガスとして使用して、金属材料及び／又は非金属材料の粒子をスパッタリング又は蒸着により原子又は分子レベルで基板上に堆積させて、金属材料又は非金属材料を含む母材層を基板上に形成し、いずれかの材料が高分散した複合材料を所定厚以上の厚みで形成することを特徴とするバルク状複合材料の製造方法。

【請求項2】 炭化水素系ガス、窒素ガス及び酸素ガスから選択されるガスを雰囲気ガスとして使用して、金属材料及び／又は非金属材料の粒子をスパッタリング又は蒸着により原子又は分子レベルで基板上に堆積させて、金属材料及び／又は非金属材料を含む母材層を基板上に形成し、該母材層を再溶解処理して所定形状及び所望の組成比の複合材料とすることを特徴とする複合材料の製造方法。

【請求項3】 炭化水素系ガス、窒素ガス及び酸素ガスから選択されるガスを雰囲気ガスとして使用して、金属材料及び／又は非金属材料の粒子をスパッタリング又は蒸着により原子又は分子レベルで基板上に堆積させて、金属材料及び／又は非金属材料を含む母材層を基板上に形成し、該母材層を圧延加工及び熱処理により所定形状及び所望の組織の複合材料とすることを特徴とする複合材料の製造方法。

【請求項4】 炭化水素系ガス、窒素ガス及び酸素ガスから選択されるガスを雰囲気ガスとして使用して、金属材料及び／又は非金属材料の粒子をスパッタリング又は蒸着により原子又は分子レベルで基板上に堆積させて、金属材料及び／又は非金属材料を含む母材層を基板上に形成し、該母材層を再溶解処理して所定形状及び所望の組成比の複合材料とし、更に該複合材料を圧延加工及び熱処理により所定形状、所望の組織及び所定の組成比の複合材料とすることを特徴とする複合材料の製造方法。

【請求項5】 雰囲気ガスとして不活性ガスで希釈したガスを使用する請求項1から4までのいずれかに記載の方法。

【請求項6】 炭化水素系ガスを雰囲気ガスとして使用して、金属材料及び／又は非金属材料の粒子をスパッタリング又は蒸着により原子又は分子レベルで基板上に堆積させて、いずれかの材料が高分散したバルク状複合材料から成ることを特徴とするスパッタリングターゲット。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

##### 【発明の属する技術分野】

本発明は、1又は2以上の材料を互いに均一分散させて複合材料を製造するための方法及び該方法により製造されるスパッタリングターゲットに関し、より詳細にはスパッタリング法や蒸着法を使用して、例えば炭素をアルミニウム等の金属材料中に均一分散させた複合材料を製造するための方法及びスパッタリングターゲットに関する。

##### 【0002】

##### 【従来の技術】

従来、金属材料中に非金属粒子を分散させる方法として、半溶融攪拌法（コンポキヤスティング法）や粉末冶金法が知られている。半溶融攪拌法は、半溶融状態の金属中に非金属粒子を投入して強攪拌し、強制的に粒子を分散させる方法である。この方法は半溶融状態にすることで溶融金属に濡れにくい非金属粒子の分離を防いで金属中に分散させる方法であるが、金属が鋳造時にシャーベット状であるため得られる成形体に気泡が入ったり、ガスを巻き込んだりして密度が低くなることがある。更に投入する成分が粒子であり、仮に高分散させることができたとしても、粒子レベルの分散でしかなく、より高度の分散レベルつまり原子又は分子レベルの高分散度は得られない。

##### 【0003】

炭素と、チタン等の第IVa族の金属とアルミニウムの複数材料から成る半導体の配線等をスパッタリング法を使用して行う方法も知られているが（特開平2-292821号公報）、この方法によれば得られる薄膜の結晶粒径を小さくして断線

の可能性を低くすることはできても、モザイク状のターゲットを使って成膜しているので、試験的に炭素を膜中に混入させることはできても、組成分布やダスト発生の問題から実際の薄膜生産には安定して使用できない。

## 【0004】

又ホットプレス法やHIP法で代表される粉末冶金法は、予め金属粉と非金属粉を所定の混合比で混合しておき、これを成形及び焼結して成形体を得る方法である。該方法では出発原料が粉体なので、酸化されやすい金属の場合には成形体の酸素濃度が高くなり、ターゲット材として使用できない場合がある。

従って従来は、金属材料中に原子又は分子レベルの非金属材料が所定の組成比で分散したバルク状複合材料を製造することはできなかった。

薄膜状の複合材料（電極や配線）に関しては、前述の刊行物中に、基板上にスパッタリング等により複数材料を堆積する方法が提案されているが、構成上組成の制御が難しく工業的に実施できる方法になっていない。

## 【0005】

## 【発明が解決しようとする課題】

炭素は前述したアルミニウム等への添加元素として有力であり、アルミニウムに添加するとストレスによるアルミニウムの断線が防止され、通常は第IVa族の金属を添加して更にこの断線防止の効果を高めることが報告され、炭素をターゲットとし、又は炭化水素系ガス雰囲気中でのスパッタリング又は蒸着により炭素が分散したアルミニウム薄膜が製造されている（特開平2-292821号公報）。この場合、アルミニウムに珪素や炭素をある割合で埋め込み、これをターゲットとして使用している。しかしこのようなモザイク状ターゲットは組成分布やダスト発生の問題から実際の生産で使用されることはなく、ミクロンオーダーで炭素が分散しているターゲットが望まれている。

## 【0006】

炭素を添加したアルミニウムを製造するには、前述の半溶融攪拌法や粉末冶金法が考えられるが、炭素はある程度分散するものの不純物ガス濃度が高くなるなどの理由でスパッタリングターゲットとしては使用できない。又真空溶解法あるいは大気溶解法において、溶融アルミニウム中に炭素粒子を投入しても炭素粒子

がアルミニウムに分散せずに、目的とする複合材料は得られない。

#### 【0007】

本発明は、スパッタリング法や蒸着法などの薄膜作製プロセスを利用して、炭素が分散し、又は窒化物や酸化物を含有する複合材料特にバルク状の複合材料を製造する方法を提供することを目的とする。

#### 【0008】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明は、炭化水素系ガス、窒素ガス及び酸素ガスから選択されるガスを雰囲気ガスとして使用して、金属材料又は非金属材料の粒子をスパッタリング又は蒸着により原子又は分子レベルで基板上に堆積させて、金属材料又は非金属材料を含む母材層を基板上に形成し、いずれかの材料が高分散した複合材料を所定厚以上の厚みで形成することを特徴とするバルク状複合材料の製造方法であり、この方法により製造したバルク状複合材料を更に再溶解処理して所定形状及び所望の組成比の複合材料としても良く、又この再溶解に加えて又はその代わりに圧延加工及び加熱処理を行うこともできる。又本発明はこのようにして製造したバルク状複合材料から成るスパッタリングターゲットを含む。

#### 【0009】

以下本発明を詳細に説明する。

本発明方法は、炭素を分散した1又は2以上の金属材料や非金属材料の母材層又は窒化物や酸化物を含む該母材層を、炭化水素系ガス、窒素ガス及び酸素ガスから選択されるガスを雰囲気中でスパッタリング又は蒸着することにより生成させることを特徴とし、得られた母材層を再溶解処理や圧延加工及び熱処理等することにより所定形状及び所望の組成比の複合材料を得るようにしても良い。

そして本発明で得られる複合材料は、液晶ディスプレイの薄膜配線、電極、半導体集積回路の配線等を構成する高耐熱性で低抵抗アルミニウム複合薄膜を形成するために使用されるスパッタリングターゲット材としての他、自動車部品や航空機部品等に使用される複合材料等として多方面で使用できる。

#### 【0010】

非金属材料が金属材料に分散したスパッタリングターゲットを製造する最も一

般的に用いられる方法である真空中や大気中で行われる溶解法を、炭素を非金属材料とするスパッタリングターゲットに適用して炭素粒子を溶融アルミニウムに分散させることを試みても、炭素が分散せずに実質的に目的とする複合材料が製造できない。

従って本発明者らは、他の手法を利用して一旦炭素が分散した金属材料又は非金属材料から成る母材を製造し、この母材を再溶解処理して目的とする複合材料が製造できるか否かの検討を行った。

#### 【0011】

その結果、炭化水素系ガス雰囲気での金属材料又は非金属材料のスパッタリングにより基板表面に炭素が分散した金属材料又は非金属材料から成る母材層を生成させ、この母材層を基板から剥離して再溶解を行うと、バルク状の複合材料が得られる。更に再溶解時に前記金属材料や非金属材料を添加溶解すると、母材層より炭素濃度が低い複合材料が得られる。又母材層は、そのまま圧延加工及び熱処理を施すことによって所望の組織を有する複合材料が得られ、この場合再溶解工程が入らない分、コストを低くすることができる。しかし再溶解工程と圧延加工を併用しても良い。

又炭化水素系ガスはアルゴンガス等の不活性ガスで希釈しても良く、この不活性ガス希釈により、雰囲気中の炭化水素系ガス濃度を任意に設定でき、従って生成する母材層中に導入される炭素濃度を自由に調節できることになる。

#### 【0012】

本発明方法で使用できる炭化水素系ガスは、通常のスパッタリングや蒸着により炭素と水素ガスに分解する任意の炭化水素系ガスであり、好ましくはメタンガス、エタンガス又はアセチレンガスである。又本発明方法で使用できる不活性ガスとしては、アルゴンガスやヘリウムガスがある。炭化水素系ガスの代わりに窒素ガスや酸素ガスを使用すると、窒化物や酸化物が分散した複合材料が得られる。

例えば銅及び珪素を窒素ガス中でスパッタリングすると、珪素が窒素と反応して安定な窒化珪素を生成して、窒化珪素が高分散した銅材料である複合材料が得られる。同様にして銅とアルミニウムを酸素ガス中でスパッタリングすると、ア

ルミニウムが酸素と反応して安定な酸化アルミニウムを生成して、酸化アルミニウムが高分散した銅材料である複合材料が得られる。

本発明におけるスパッタリングや蒸着の条件は特に限定されず、従来法と同一又は類似条件で行えば良い。本発明では単一の金属材料又は非金属材料に炭素等を分散させる態様だけでなく、複数の金属材料、又は金属材料と非金属材料に炭素等を分散させる態様も含む。

#### 【0013】

本発明において、単一の金属材料又は非金属材料をスパッタリングターゲットや蒸着源とする場合は、これらの材料が原子又は分子レベルのスパッタ粒子又は蒸発粒子となって基板上に母材層となって堆積するが、この際に雰囲気ガスである不活性ガスと炭化水素系ガスの混合ガス中の炭化水素系ガスが炭素と水素ガスに分解して、炭素が基板上の複合材料に高分散状態で取り込まれる。又窒素ガスや酸素ガスの場合は既述の通り窒化物や酸化物が高分散した複合材料が得られる。そして炭素等の他に2以上の金属材料や非金属材料を堆積させる場合には、各材料を別個のスパッタリング源又は蒸着源から基板上へ堆積させるようにすると、通電量の調節等により任意の組成比で金属材料や非金属材料を堆積させることができる。

#### 【0014】

本発明方法では、次いで前述した通り再溶解を行うため、得られた複合材料が十分な流動状態に導かれる温度に加熱する。好ましい温度範囲はスパッタあるいは蒸着によって得られる母材層の炭素濃度に依存する。この再溶解操作時に、複合材料の溶融と同時に複合材料を構成する材料を添加溶融して材料の組成比の調整を行っても良い。

通常の溶解法では、非金属材料が分離する可能性があるが、本発明方法では他の金属材料や非金属材料と濡れた状態にあり、非金属材料の分離の可能性は殆どない。

通常再溶解操作の後に、最終工程の鋳造工程等を行うが、ここで複合材料を急冷凝固させることにより複合材料の結晶組織を微細化させることが望ましい。

#### 【0015】

本発明で使用できる基板としては、静止基板と、回転基板等の動的基板がある。回転基板を使用すると、該回転基板の回転速度を一定にしておくと、回転基板の表面の各ポイントへの粒子状材料の供給速度が一定になり、均一組成で均一厚さの複合材料が作製でき、該複合材料を再溶解させることにより、所望性能の複合材料が得られる。

基板の材質は、使用する材料と同一であることが望ましい。

#### 【0016】

##### 【発明の実施の形態】

次に本発明に係る複合材料の製造方法に使用可能な装置を図示の例に従って説明する。

図1はスパッタリングにより板状の静止基板にアルミニウム及び炭素を堆積させた後の状態を示す概略図である。

#### 【0017】

1はチャンバー2内に設置された板状の静止基板で、該基板1と対向するようアルミニウム用基板3が設置され、該アルミニウム用基板3にはアルミニウムターゲット4が設置されている。

このチャンバー2には雰囲気ガス導入口5と雰囲気ガス取出口6が形成され、雰囲気ガス導入口5から、アセチレンガス等の炭化水素系ガスとアルゴンガス等の不活性ガスが混合された雰囲気ガス7が供給され、チャンバー2内に該雰囲気ガスが導入される。

#### 【0018】

この状態で電源8からアルミニウム用基板3に通電すると、通電量に応じてアルミニウムターゲット4の表面からアルミニウム粒子が静止基板1方向に加速されて、図1に示すように静止基板1表面に母材層9として堆積する。この時にチャンバー2内の雰囲気ガス7中のアセチレンガスが分解して炭素と水素ガスが発生し、炭素は加速されたアルミニウム粒子とともに母材層9に取り込まれ、炭素が分散したアルミニウム層である母材層が形成される。雰囲気ガス中の炭素濃度及びアルミニウム用基板3への通電量を適切に設定することにより、任意の組成比で任意の厚さを有する母材層9を生成させることができる。

次いでこの母材層9を加熱して再溶解させる。これにより母材層9中の炭素がより均一に分散し、かつ必要に応じて濃度調整が行われて、所望の性能を有する複合材料層に変換される。

#### 【0019】

図2は蒸着法を使用して、静止基板に、炭素及び金属材料を堆積させた後の状態を示す概略図である。

図2において、チャンバー11内に、静止基板12、及び該静止基板12と対向する金属材料用蒸着るつぼ13が設置され、該金属材料用蒸着るつぼ13には金属材料用蒸着源14が収容されている。このチャンバー11には雰囲気ガス導入口15と雰囲気ガス取出口16が形成され、雰囲気ガス導入口17から、炭化水素系ガスと不活性ガスが混合された雰囲気ガス17が供給され、チャンバー11内が該雰囲気ガスで充填される。

#### 【0020】

該チャンバー11内の静止基板12と金属材料用蒸着るつぼ13間には、蒸着粒子加速用のプローブ電極18が設置され、この電極18には電源19から通電される。通電量に応じて、金属材料用蒸着るつぼ13中の金属材料用蒸着源14から金属材料粒子がプローブ電極18を通って、図2に示す用に静止基板12表面に母材層20として堆積する。この時にチャンバー11内の雰囲気ガス17中の炭化水素系ガスが分解して炭素と水素ガスが発生し、炭素は加速された金属材料粒子とともに母材層20に取り込まれ、炭素と金属材料及び非金属材料から成る母材層が形成される。雰囲気ガス中の炭素濃度や通電量を適切に設定することにより、任意の組成比で任意の厚さを有する母材層20を生成させることができる。

#### 【0021】

##### (実施例)

次に本発明方法による複合材料の製造に関する実施例を記載するが、該実施例は本発明を限定するものではない。

#### 【0022】

##### 実施例1

静止基板を使用してアルミニウムスパッタリングによりアルミニウム-炭素複

合材料を作製した例について説明する。

スパッタリングターゲットとして、直径203.2 mm、厚さ10mmのアルミニウム（99.999%）を用意した。又基板は厚さ10 μmのアルミニウム箔とした。

反応性マグнетロン・スパッタリング装置のチャンバー内に、ガス流量40ccmのアルゴンガス（純度99.999%）と、ガス流量20ccm のアセチレンガス（純度99.5%）の混合ガスを供給しながら、スパッタリング圧力が1.3 パスカル、投入電力が 7 kW (22W/cm<sup>2</sup>) 、基板温度が室温の条件でスパッタリングを行った。

#### 【0023】

60分間通電することにより、前記基板上に5.64 g の母材層が堆積した。この母材層中の炭素濃度を、ガス分析装置により分析したところ、炭素の重量は1.2 重量%と算出された。

この母材層をアルミニウム（5 N）とともに真空溶解し、アルミニウム-炭素（0.7 重量%）の組成になるように調整し、水冷銅鋸型に鋸造した。EPMA分析により、アルミニウム中の炭素分散性を評価したところ、数μmの粒径で分散していた。

#### 【0024】

##### 【発明の効果】

本発明は、炭化水素系ガス、窒素ガス及び酸素ガスから選択されるガスを雰囲気ガスとして使用して、金属材1又は非金属材料の粒子をスパッタリング又は蒸着により原子又は分子レベルで基板上に堆積させて、金属材料又は非金属材料を含む母材層を基板上に形成し、いずれかの材料が高分散した複合材料を所定厚以上の厚みで形成することを特徴とするバルク状複合材料の製造方法（請求項1）である。

#### 【0025】

本発明方法のように、予め炭化水素系ガスを雰囲気ガスとするスパッタリング又は蒸着により炭素が分散した金属材料又は非金属材料を含む母材層を作製しておくと、該母材層を再溶解処理の原料とすることができます、所定形状及び所望の組成比の複合材料が得られる再溶解処理を利用して炭素粒子が高分散したバルク状複合材料を得ることができる。

又雰囲気ガスを窒素ガスや酸素ガスとすると窒化物や酸化物が分散したバルク状複合材料が得られる。

#### 【0026】

本発明ではこのようにして製造したバルクを再溶解処理しても良く（請求項2）、該再溶解処理により所定形状の複合材料が得られる。又再溶解の際に複合材料を構成する各材料を添加すると、組成比の調節を行うこともできる。

前記再溶解に代えて圧延加工及び熱処理を行っても良く（請求項3）、これにより所望の組織を有する複合材料が得られる。

又再溶解と圧延加工及び熱処理を併用すると（請求項4）、所望の組成比と所望の組織を有する複合材料が得られる。

#### 【0027】

又本発明方法では、雰囲気ガスとして不活性ガスで希釈した雰囲気ガスを使用する（請求項5）ことができる。

雰囲気ガスとして不活性ガスで希釈して使用する場合は、炭化水素系ガス濃度を自由に設定でき、任意の組成比の炭素含有複合材料、窒化物含有複合材料及び酸化物含有複合材料を製造できる。

このように上述した方法で得られるバルク状複合材料はスパッタリングターゲットとして使用することができ（請求項6）、このスパッタリングターゲットは材料が原子又は分子レベルで分散しているため、従来より遙かに優れたスパッタリングターゲットとなる。

#### 【図面の簡単な説明】

##### 【図1】

スパッタリングにより板状の静止基板にアルミニウム及び炭素を堆積させた後の状態を示す概略図である。

##### 【図2】

蒸着法を使用して、静止基板に、炭素及び金属材料を堆積させた後の状態を示す概略図である。

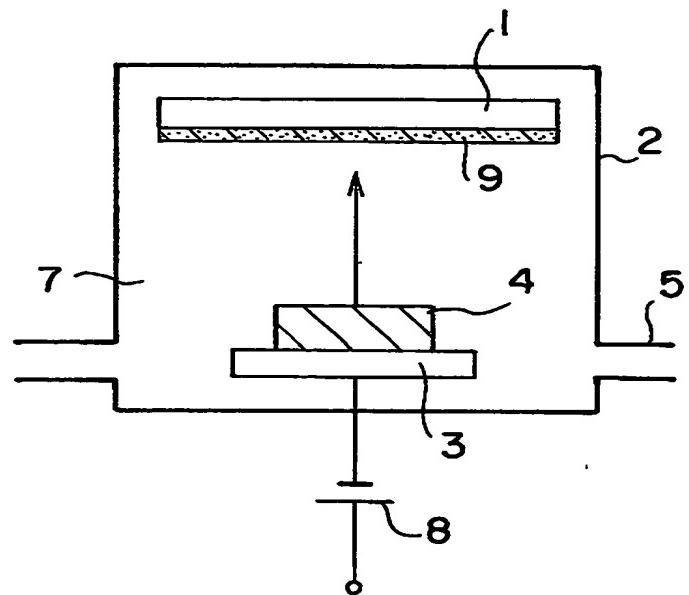
#### 【符号の説明】

- 1 静止基板

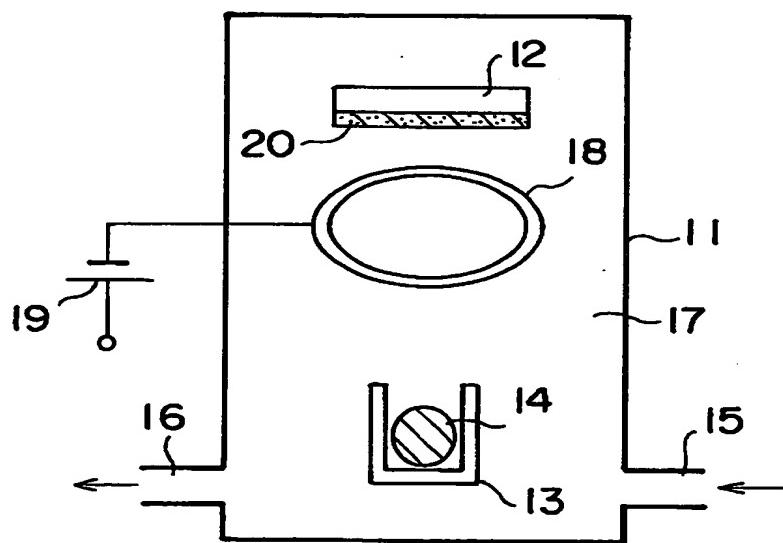
- 2 チャンバー
- 3 アルミニウム用基板
- 4 アルミニウムターゲット
- 7 雰囲気ガス
- 8 電源
- 9 母材層
- 11 チャンバー
- 12 静止基板
- 13 金属材料用蒸着るつぼ
- 14 金属材料用蒸着源
- 17 雰囲気ガス
- 18 プローブ電極
- 20 母材層

【書類名】 図面

【図1】



【図2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 従来の炭化水素系ガスを雰囲気ガスとして使用してスパッタリングにより炭素を分散させた複合材料を得る方法では、所望の性能を有する複合材料を得ることができなかった。本発明はこの欠点を解消した複合材料の製造方法及びスパッタリングターゲットを提供する。

【解決手段】 炭化水素系ガスを不活性ガスで希釈して成る雰囲気ガス中で、静止基板12に金属材料蒸着源14から金属材料をスパッタリングして母材層20を作製する。雰囲気ガスの希釈度の調節により母材層中の炭素濃度を決定でき、金属材料中に任意の濃度で炭素が分散した複合材料を提供でき、この複合材料はスパッタリングターゲットとして使用できる。

【選択図】 図2

出願人履歴情報

識別番号 [000006183]

1. 変更年月日 1999年 1月12日

[変更理由] 住所変更

住 所 東京都品川区大崎1丁目11番1号  
氏 名 三井金属鉱業株式会社

THIS PAGE BLANK (USPTO)